

## キャビテーション壊食 (12)

— X 先進材料の耐壊食性 (その1) —

岡田 庸敬\*・服部 修次\*\*

## 1. チタン合金

純チタンおよびチタン合金は、比強度(強度/重さ)、耐食性、高温での強度に優れているので、近年各方面で用途が広がり、一部船用プロペラにも使用され始めている。チタン合金には結晶構造によって $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\alpha + \beta$ 型があるが、中でも $\alpha + \beta$ 型のTi-6Al-4Vは世界生産量の2/3を占め、使用量が最も多い。表1、表2、表3は磁歪振動法でキャビテーション壊食試験を行なったとき、供試材料として用いた工業用純チタン(JIS

2種)、 $\beta$ 型のTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金とTi-3Al-8V-6Cr-4Sn-4Zr合金および $\alpha + \beta$ 型のTi-6Al-4V合金の化学成分、熱処理条件、機械的性質である<sup>1)</sup>。 $\beta$ 型合金は $\beta$ トランザス( $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ 変態点)近傍の800℃で固溶体処理した後、強度と延性のバランスが取れる500~510℃で時効処理を行なったものである。Ti-6Al-4Vは750℃×2h空冷処理した受入れ材を使用した。純チタンのビッカース硬さは200程度であるが、 $\beta$ 型合金は時効処理により300前後の高硬度を示し、 $\alpha + \beta$ 型合金も合金化によ

表1 チタン合金の化学成分 (wt. %)

材料	N	O	Fe	H	Al	C	V	Cr	Sn	Mo	Zr	Ti
純Ti	0.01	0.13	0.06	0.01								残部
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	0.01	0.12	0.15	0.001	3.5	0.005	14.8	3.4	3.0			残部
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	0.017	0.18		0.0033	3.06	0.01	7.4	4.24		4.2	5.1	残部
Ti-6Al-4V	0.01	0.017	0.14	0.0009	6.29	0.01	4.17					残部

表2 チタン合金の熱処理条件

材料	熱処理
純Ti	受入のまま
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	800℃×0.5時間焼入れ+510℃×14時間空冷
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	800℃×1時間焼入れ+500℃×10時間空冷
Ti-6Al-4V	750℃×2h空冷

表3 チタン合金の機械的性質

材料	密度, kg/m <sup>3</sup>	縦弾性係数, GPa	引張強さ, MPa	ビッカース硬さ
純Ti	4.49×10 <sup>3</sup>	116	490.0	206
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	4.76×10 <sup>3</sup>	113	1296.5	329
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	4.74×10 <sup>3</sup>	113	1330.0	334
Ti-6Al-4V	4.32×10 <sup>3</sup>	116	971.0	270

\* 元 福井大学 工学部 機械工学科  
(Tsunenori Okada)

\*\* 福井大学 工学部 機械工学科 (Shuji Hattori)

て270と硬化する。

図1、図2は、振幅50 $\mu$ mの振動子からすきま1mm隔てて置いた試験片の質量減少量曲線と質

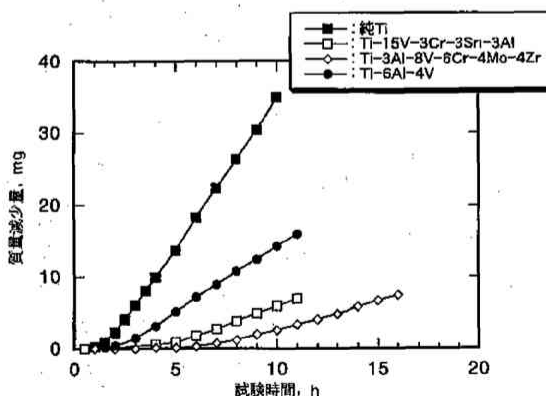


図1 チタン合金の質量減少量曲線

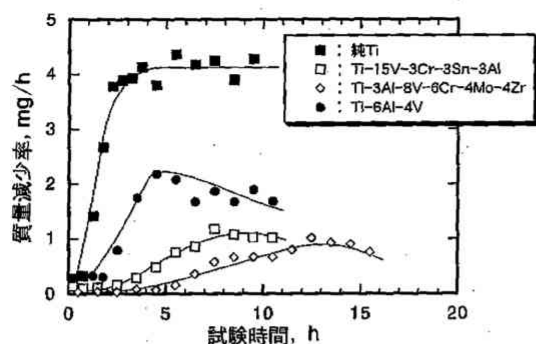


図2 チタン合金の質量減少率曲線

質量減少率曲線である。どの材料もわずかな質量減少量しか示さない潜伏期を経た後、質量減少量は直線的に増加する。Ti-6Al-4Vの質量減少率は純チタンの約半分、 $\beta$ 型のTi-15V-3Cr-3Sn-3Al、Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zrは純チタンの約1/4である。

純チタンの壊食過程<sup>2)</sup>については本連載の(4)で詳細に述べたように、キャビテーションにさら

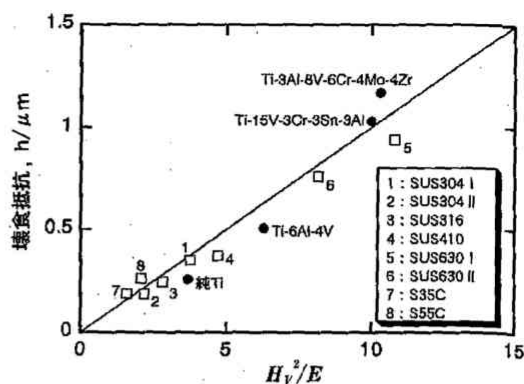
図3  $H_V^2/E$ と壊食抵抗との関係

表4 Ti-6Al-4Vの熱処理条件

材料	熱処理	ビッカース硬さ
750°C AC材	750°C×2時間 空冷	270
850°C AC材	850°C×2時間 空冷	256
900°C AC材	900°C×2時間 空冷	328
1100°C AC材	1100°C×2時間 空冷	327
STA材	950°C×1時間焼入れ+540°C×4時間 空冷	361

されると波形のうねりが発生し、山の峰に沿って微小なき裂が生じ次第に枝分かれして種々の方向

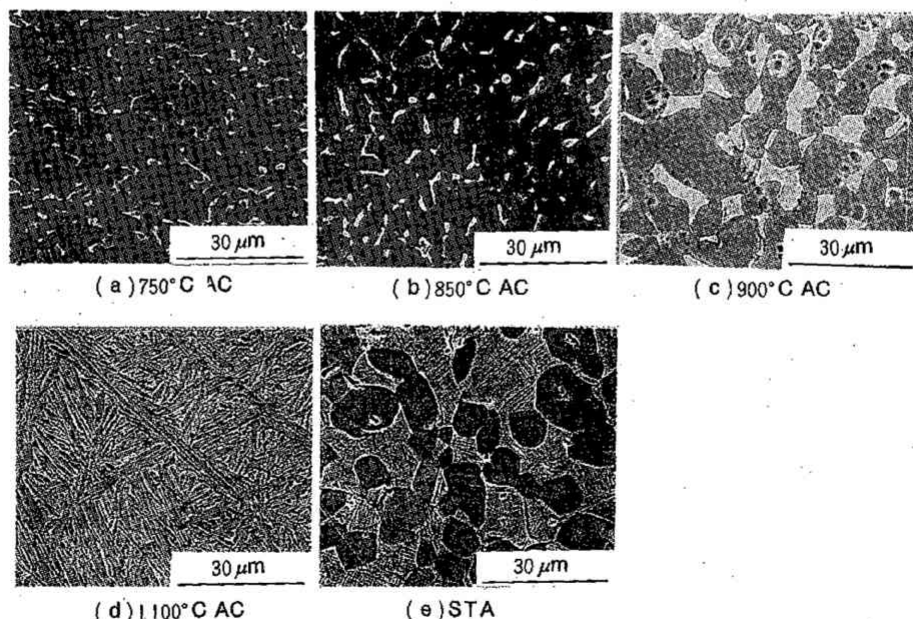


図4 各種熱処理材の微視組織

に進展する。このようなき裂が合体して小さい壊食粉が脱落する。β型合金では大きなうねりは発生しないが、粒内に5 μm程度のき裂が随所に発生し、き裂の進展とともにき裂発生部周辺で細かい粒子となって脱落する。結晶粒径が100~500 μmであるので、き裂は粒内のサブグレインに沿って発生する。マトリックスのα相と析出相のβ相の二相混合組織であるTi-6Al-4V合金では、β相が最初に壊食される。さらに、壊食試験を続けるとβ相の周辺のα相が壊食されるようになる。β相の粒径が約5 μmと非常に小さいので、片状黒鉛鑄鉄での黒鉛のような大きな応力集中源にはならない。したがって、各種金属材料の壊食抵抗(MDPRのピーク値の逆数)を $H_V^2/E$  ( $H_V$ :ビッカース硬さ、 $E$ :縦弾性係数)で整理すると図3に示すように、マクロな壊食量は鉄鋼材料と同様に $H_V^2/E$ で評価できる。

一方、Ti-6Al-4Vは熱処理によって微視組織が大きく変化する<sup>3)</sup>。表4は熱処理条件と硬さを、図4は微視組織を示したものである。受入れ材の750℃材はマトリックスであるα相(黒色部)の粒界に微細なβ相(白色部)が析出した二相組織で、850℃材や900℃材では焼なまし温度が高いほどβ相が粗大化する。STA材は球状の初析α相(黒色部)とα+β相(灰色部)からなる二相組織である。1100℃材は995℃のβ変態点よりも高い温度で焼なまししていることから針状のα相(黒色部)の間にβ相(白色部)が存在する針状組織となる。750℃材と850℃材の硬さはそれほど変わらない。900℃材と1100℃材の硬さは $328H_V$ と $327H_V$ であるが、溶体化処理温度が910~955℃であるので、溶体化の影響を受けてα相が硬化したためと考えられる。STA材は時効処理するので、さらに硬化する。

図5は熱処理材の質量減少量曲線<sup>5)</sup>で、硬い材料ほど直線の勾配は小さくなる。そこで、前述と同様に壊食抵抗を $H_V^2/E$ で整理すると、図6に示すように図3と同一直線上にプロットできる。しかし、壊食の凹凸は図7に示すようにβ相が粗大化している900℃材や針状組織の1100℃材で大きくなり、組織の大きさや結晶方位の影響を受けている。STA材で表面粗さが小さいのは

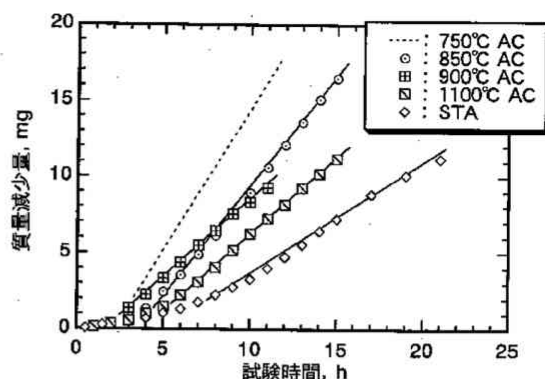


図5 Ti-6Al-4V熱処理材の質量減少量曲線

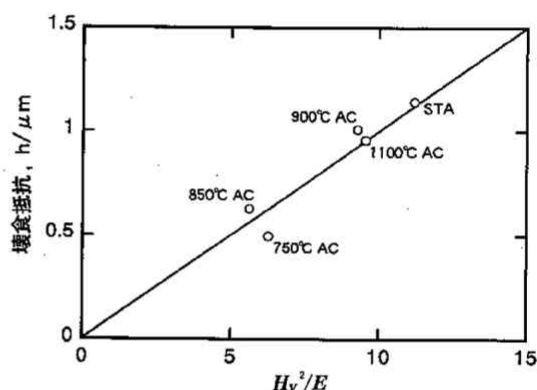


図6 Ti-6Al-4V熱処理材の $H_V^2/E$ と壊食抵抗との関係

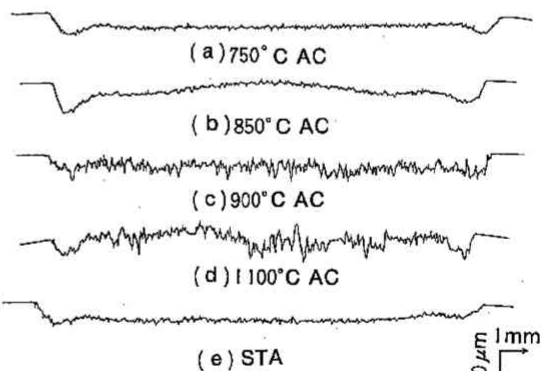


図7 Ti-6Al-4V熱処理材の壊食面形状(質量減少量:10 mg)

α相とα+β相の硬さ(強度)がそれほど変わらないためである。チタン合金は、マクロ的な壊食量は鉄鋼材料と同様に硬さで評価できるが、局所的な壊食深さは微視組織の影響を受けて相当異なる

る。

## 2. Ti-Al系金属間化合物

金属間化合物は、共有結合のために室温での伸びがわずか1%程度で非常に脆い材料である。高温においても安定であるので、耐熱材料として使用されだしている。また、変形に対して室温で双晶を形成して転位運動を妨げるために著しく加工硬化する材料である。流体機械でもキャビテーション壊食の発生する部分に象嵌などの方法が考えられる。表5、表6は磁歪振動法で壊食試験を行なったときの供試材料として用いたTi-48 at % Al (Ti-48 Al)、Ti-50 at % Al (Ti-50 Al)の鍛造材と焼結材、参考材料として用いた純チタンの化学成分と機械的性質を示したものである。焼結材はプラズマ回転電極法(PREP法)によって製造された平均粒径220  $\mu\text{m}$ の粉末を熱間静水圧加圧焼結法(HIP法)で処理したものである。どの材料の硬さも310~367で純チタンに比べて1.6~1.9倍硬い。また、鍛造材の粒度は焼結材に比べて約10~50倍大きい。

図8はTi-Al金属間化合物の体積減少量曲線である<sup>5)</sup>。純チタンは初期の0.5時間あまり壊

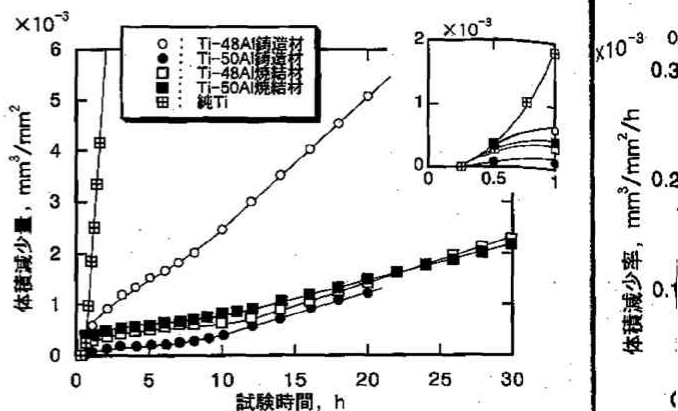


図8 TiAlの体積減少量曲線

食しないが、それ以後急速に壊食が進行して減少量曲線は急勾配で直線的に増加する。Ti-48 Al鍛造材を除いた金属間化合物は0.5時間まで純チタンとそれほど変わらないが、その後減少量曲線は緩やかに増加して10時間後からほとんど質量減少を示さなくなる。直線部の勾配は純チタンの1/10~1/20程度と小さく、耐壊食性が極めて優れている。Ti-48 Al鍛造材の減少量が他の3種類の材料に比べて3倍程度大きくなっているのは、静的な伸びを改善するためにMn, Bなどの第三元素が添加されているためである。これを体積減少率曲線で示すと図9のようになる。いずれの材料も初期に $0.2 \sim 0.8 \times 10^{-3} \text{ mm}^3 / (\text{mm}^2 \cdot \text{h})$ の大きな値を示すが、炭素鋼と同様に衝撃的に発生するピットの形成による。その後急速に減少して $0.03 \times 10^{-3} \text{ mm}^3 / (\text{mm}^2 \cdot \text{h})$ 程度になり、5時間後から再び増加して12時間以後一定値を示すようになる。定常期の体積減少率を比較すると、Ti-50 Al焼結材は鍛造材の77%に、また焼結材同士ではTi-50 AlはTi-48 Alの67%に低下していて、製造法や化学成分の差によって耐壊食性が異なる。金属間化合物の体積減少率は初期以後から定常期にわたって極めて小さな値を示す期間が

表5 Ti-Al金属間化合物の化学成分 (wt. %)

材料	Ti	Al	Fe	Si	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Ti-48Al鍛造材	Bal.	33.80	Unknown				
Ti-50Al鍛造材	Bal.	36.13					
Ti-48Al焼結材	66.08	33.10	≤0.02	≤0.08	0.011	0.266	0.0003
Ti-50Al焼結材	64.03	35.04	≤0.02	≤0.08	0.021	0.279	0.0004
純Ti	Bal.		0.06		0.01	0.13	≤0.001

表6 Ti-Al金属間化合物の機械的性質と結晶粒径

材料	密度, kg/m <sup>3</sup>	縦弾性係数, GPa	引張強さ, MPa	伸び, %	ビッカース硬さ	結晶粒径, $\mu\text{m}$
Ti-48Al鍛造材	$3.80 \times 10^3$	184	550	2.2	310	69
Ti-50Al鍛造材	$3.76 \times 10^3$	182	264	0.8	327	334
Ti-48Al焼結材	$3.85 \times 10^3$	177	523	0.75	367	4
Ti-50Al焼結材	$3.80 \times 10^3$	177	474	0.61	327	7
純Ti	$4.49 \times 10^3$	116	490	26	192	37

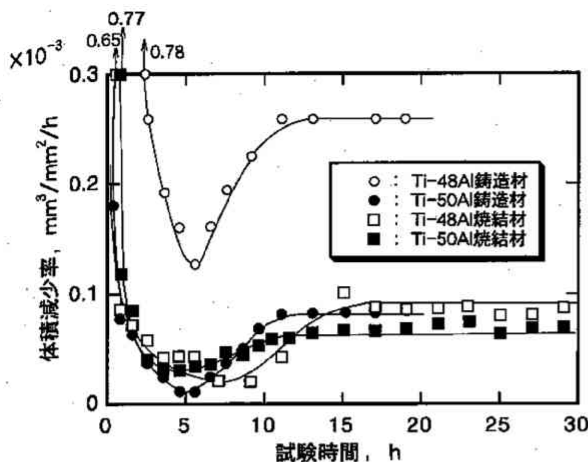


図9 TiAlの体積減少率曲線

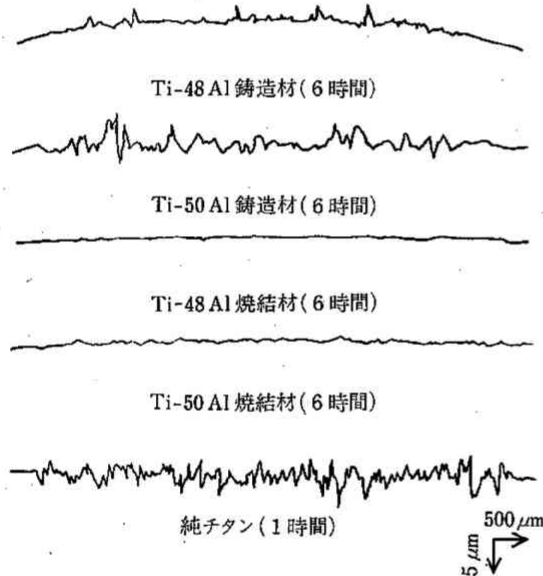


図10 壊食面形状

続くが、一般の金属材料には見られない現象である。

図10は、潜伏期における壊食面の塑性変形の状態を粗さ計で測定したものである。純チタンは1時間キャビテーションにさらすと5  $\mu\text{m}$ 程度の一様な凹凸が発生し、Ti-Al 鑄造材でも同程度の凹凸が生じる。いずれの材料も処女面より上に突出している箇所があり、大きく塑性変形したことを示している。金属間化合物は引張荷重に対して

$\gamma$  相の粒内へき開破壊によって破断する<sup>6)</sup>ために伸びが0.6~2.2%と極めて小さいが、キャビテーションの気泡崩壊圧のような圧縮荷重に対しては大きく塑性変形する。

塑性変形に伴う加工硬化の様子を調べるために、試験時間の経過に伴う硬さの変化を測定した。図11に示すように  $\gamma$  相の含有量の多いTi-50Alの加工硬化がTi-48Alに比べて著しい。また、Ti-50Alでは、結晶粒が微細化している焼結材の硬さ変化が鑄造材よりも大きい。Ti-48Al鑄造材があまり加工硬化しないのは、第三元素の添加によるためで、著しくすべり変形する  $\gamma$  相

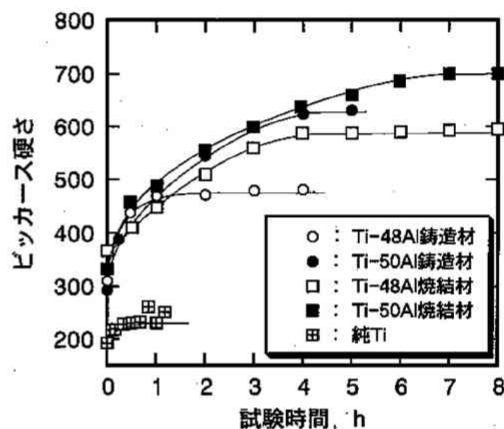
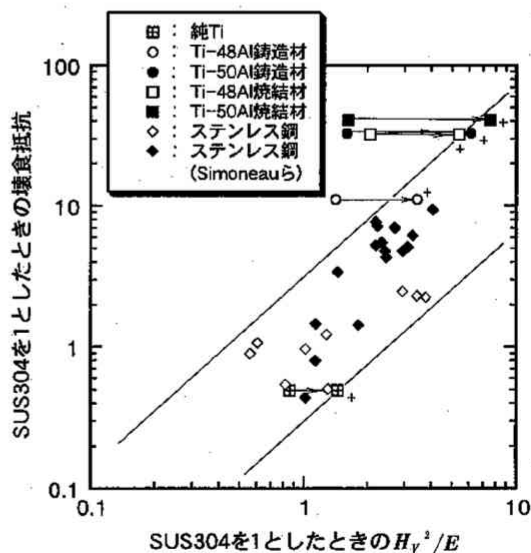


図11 ビッカース硬さの変化


 図12  $H_V^2/E$  と壊食抵抗との関係



や、ラメラ相と  $\gamma$  相の界面で顕著な壊食が観察される。このように金属間化合物では初期に大きな壊食量を示すが、著しく加工硬化するために、潜伏期、増加期、定常期では極めて低い壊食率となる。

図3と同様に、図12に壊食抵抗(定常期の体積減少率の逆数)を  $H_V^2/E$  で整理した。ただし、ビッカース硬さは試験前の値を用い、標準材料として SUS 304 を選んで他の材料を相対評価した。図には、著者らの研究室で試験した各種のステンレス鋼の結果や、耐キャビテーション壊食材料を開発するために Ni や Co を種々の割合で含有させたオーステナイト系ステンレス鋼の結果も示している。図中の直線はこれらの実験点の上限値と下限値を示したものである。Ti-Al 系金属間化合物の壊食抵抗は、キャビテーション試験前の  $H_V$  を用いて評価するとステンレス鋼のばらつきの範囲を大きく上回って耐キャビテーション壊食性が非常に優れていることを示している。しかし、キャビテーション壊食試験後の加工硬化した値を用いて整理すると、ステンレス鋼の上限値を通る直線上に位置する。このように、Ti-Al 系金属間化合物の耐壊食性は加工硬化後の  $H_V^2/E$  で整理すると、ステンレス鋼などの一般の金属材料と同様に評価できる。

### 3. NiTi 形状記憶合金

NiTi 形状記憶合金は、繰返し荷重を受けたとき双晶変形の蓄積量が増加した後で破壊の原因となるすべり変形が生じるので、キャビテーション気泡崩壊圧のような繰返し荷重下では優れた耐壊食性を示すことが予測される。また、この合金は試験温度を少し変えるだけで形状記憶効果を示すマルテンサイト状態と、超弾性特性を示す母相(オーステナイト状態)になり、同一材料でもすべりの蓄積速度を容易に変えて実験を行なえる利点を持っている。表7は磁歪振動法のキャビテーション壊食試験に用いた供試材料の形状記憶合金(400℃水中焼入れ材)を25℃のマルテンサイト状態と50℃のオーステナイト状態で引張試験を行なって求めた機械的性質を示したものであ

表7 NiTi 形状記憶合金の機械的性質

材料	密度, kg/m <sup>3</sup>	縦弾性 係数, GPa	降伏点, MPa	引張強さ, MPa	伸び, %
NiTi(25℃, マルテンサイト)	$6.45 \times 10^3$	20	420	1370	32
NiTi(50℃, オーステナイト)		40	575	1362	30
SUS316	$7.98 \times 10^3$	193	206	579	61

る。なお、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 316 は比較材料として用いたものである。NiTi 形状記憶合金の弾性係数は SUS 316 に比べて1桁小さいが、降伏点や引張強さは2~2.5倍大きい。表8は、オーステナイト変態終了温度(点  $A_f$ )を変えるために、400℃焼入れ材のほかに、500℃で焼入れ処理を施した材料の変態温度と硬さである。NiTi-1, NiTi-2の記号はそれぞれ400℃焼入れ材, 500℃焼入れ材を示す。焼入れ温度が高くなると点  $A_f$  は低くなる。オーステナイト状態の硬さはマルテンサイト状態に比べて約1.2倍大きい。

図13は、形状記憶特性を示すマルテンサイト状態と超弾性を示すオーステナイト状態でキャビ

表8 NiTi 形状記憶合金の焼入れ温度、相変態温度と硬さ

材料	焼入れ温度	相変態温度 $A_f$	ビッカース硬さ	
			マルテンサイト	オーステナイト
NiTi-1	400℃	46℃	299(25℃)	351(50℃)
NiTi-1	500℃	40℃	268(25℃)	321(44℃)
SUS316	—	—	189(25℃)	

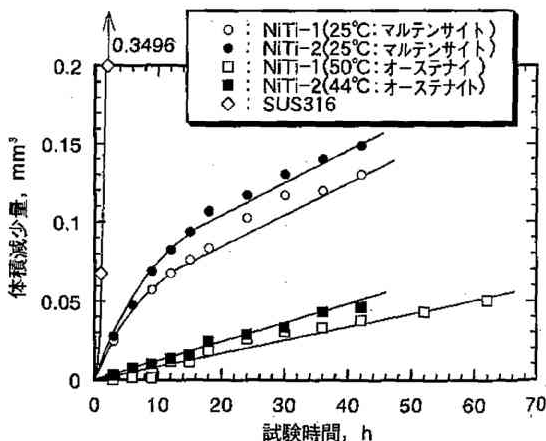
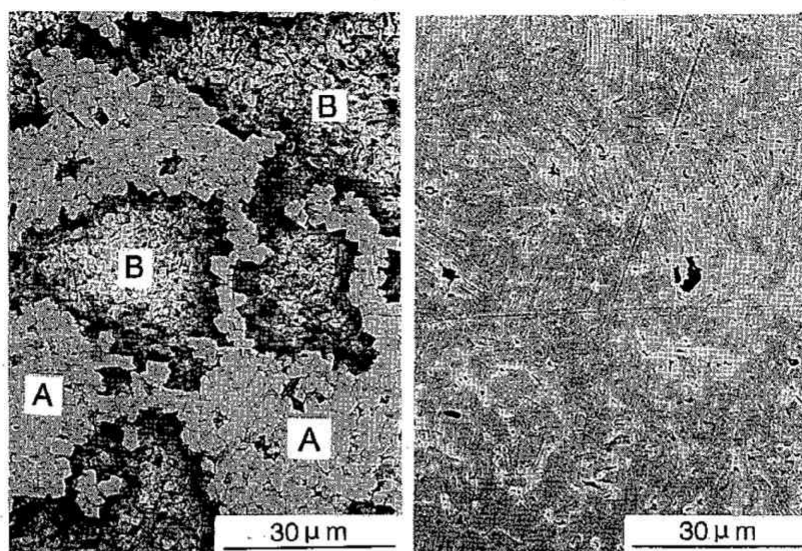


図13 TiNiの体積減少量曲線



(a) マルテンサイト状態

(b) オーステナイト状態

図14 壊食面のSEM写真(42時間後)

レーション試験を行なったときの体積減少量曲線である<sup>7)</sup>。マルテンサイト状態の体積減少量はNiTi-1, NiTi-2とも初期に急激に増加する。一方、オーステナイトでは初期の急激な立ち上がりはみられず、試験開始直後からほぼ直線的に増加する。マルテンサイト状態での初期の急激な増加は、処女面上にあるTiNi-3などの硬い不純物がキャビテーション気泡崩壊圧によって脱落するためである。NiTi合金の体積減少量曲線の直線部の勾配は、マルテンサイト状態に比べてオーステナイト状態の方が約半分となるが、いずれもSUS 316の1/1000～1/500で耐壊食性が極めて優れている。

SEMによって試験途中の試験片表面を観察すると、図14(a)に示すようにマルテンサイト状態では初期に不純物が脱落した穴や傷の周囲が壊食されてBのように大きくなる(Aは処女面の残存部)。粗さ計で表面形状を測定するとピット深さは1 μm程度で、ピット深さと直径の比は約1/30で従来の金属材料の壊食ピットにはないような極めて扁平なピットである。図14(b)はオーステナイト状態の壊食面で、試験片全面に約1 μmの小さな壊食ピットが観察されるが、マルテ

ンサイト状態のような大きな壊食ピットは認められない。このように、NiTi合金はマルテンサイト状態とオーステナイト状態で壊食量、壊食機構が大きく異なる。マルテンサイト状態では、キャビテーションによってひずみが蓄積し壊食が進行するのに対し、オーステナイト状態では超弾性のためにひずみの蓄積が極めて遅く粒内に多数のすべりが発生するだけである。

図15は、マルテンサイト状態で一定時間( $t$ 時間)キャビテーション試験を行ない、壊食量の計量後に100℃の熱湯に漬けてマルテンサイト状態で受けた損傷をオーステナイト状態に形状回復させる繰返し試験を行なった結果である。形状回復を伴う試験では、いずれもマルテンサイト状態の体積減少量曲線の下方に位置しているが、図中矢印で示すように10～15時間経過後からはマルテンサイト状態と同じ勾配で増加するようになり、回復の効果はなくなる。

図16は熱湯に漬ける前後の中心線平均粗さ $R_a$ の変化の割合を試験時間に対して整理したものである。初期の回復量は80～90%であるが、6～20時間後から回復量は急激に小さくなる。このことは所定時間ごとの形状回復はマルテンサイ

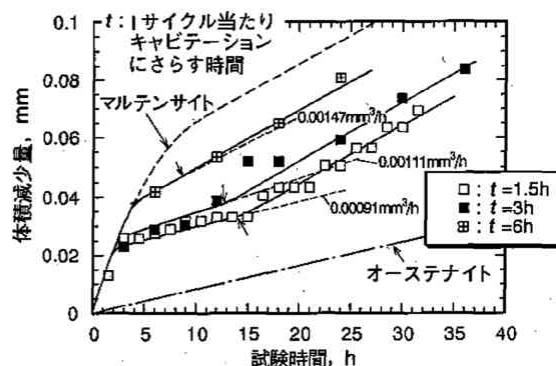


図15 形状回復を伴うマルテンサイト状態での体積減少量曲線

ト状態のまま試験する場合よりも耐壊食性を向上させるが、降伏点を越えるような大きな変形が次第に蓄積してマルテンサイト状態の結果に近づくことを意味している。

#### 参考文献

- 岡田庸敬・服部修次・河合良英：機械学会講演論文集，No. 930-63，Vol.B (1993) p.376.
- 岡田庸敬・岩本充司・佐野 薫：機械学会論文集，43，365

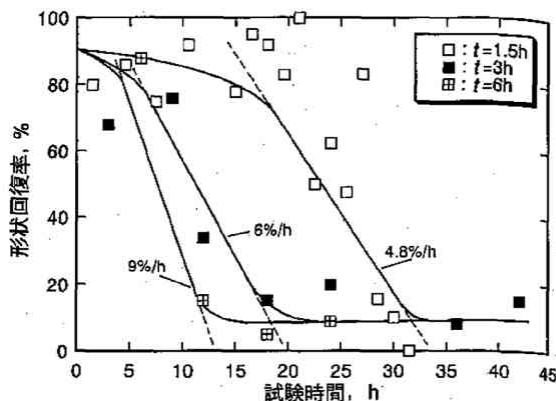


図16 形状回復率の変化

(1977) p.8.

- 日本材料学会疲労部門委員会，(α+β)型チタン合金の組織，静機械的性質と疲労強度 (1994).
- 岡田庸敬・服部修次・河合良英：機械学会講演論文集，No. 957-1 (1995) p.49.
- 中尾栄作・服部修次・岡田庸敬：機械学会論文集 (A編)，62，600 (1996) p.2130.
- 中尾栄作・服部修次・岡田庸敬：機械学会論文集 (投稿中)，(次号へつづく)

#### ご投稿歓迎——寄稿規定

一般各位のご投稿を歓迎致しております。下記の要領にてご寄稿をお願い申し上げます。

- できる限り展望・解説記事をお願い致します。1題目は組上りで6～8頁にお纏め下さい(図・表を含みます)。なお、組上り1頁は文字数で約1850文字です。採否は編集部に一任願います。
- 文章はできる限り簡潔でわかりやすく、文体は口語体とし、現代かなづかい法により記述願います。
- 参考文献の書き方は、次のように願います。

#### (例) 雑誌

- 養賢太郎：日本機械学会論文集 (C編)，巻数，号数 (1997) 冒頭頁数。
- T. Yoken and K. Oikawa：ASLE Trans. 巻数，号数 (1997) 冒頭頁数。

#### 書籍

- 養賢太郎・養賢二郎：機械設計法，養賢堂 (1997) 冒頭頁数。
- 図・表は鮮明なものをご提出下さい。また、図・表中の文字は全て日本語にて表記願います。
- 掲載のものに対しては、相応の稿料にてお礼申し上げます。掲載誌1部と別刷50部を贈呈申し上げます。
- ワープロによる原稿でも結構です。できればFD (MS-DOSテキストファイル) も提出して下さい。その際、使用機種名、ソフト名もお知らせ下さい。

〒113-8691 東京都文京区本郷 5-30-15

(株) 養賢堂 機械の研究 編集部

TEL 03-3814-0913～4

FAX 03-3812-2615